

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270062

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/02
8/12

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/12

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-67607

(22) 出願日 平成9年(1997)3月21日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 谷口 俊輔

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 門脇 正天

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 安尾 耕司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸山 敏之 (外2名)

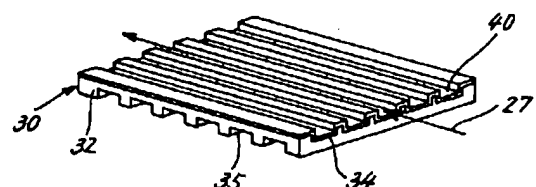
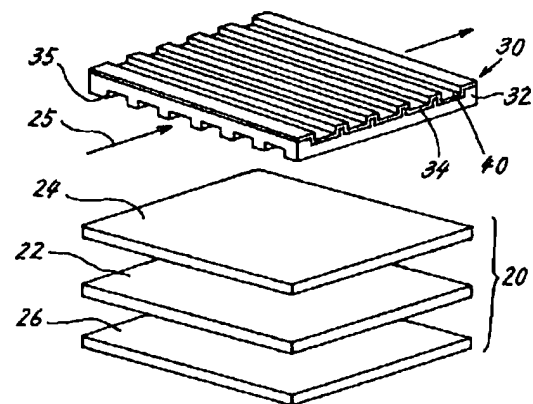
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用セパレータ及び作製方法並びに固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 約1000℃の高温下ですぐれた耐酸化性と導電性を長期に亘って確保することのできる表面保護層を有するセパレータを提供し、これを用いた固体電解質型燃料電池の長寿命化を図る。

【解決手段】 固体電解質型燃料電池用のセパレータ母材32の表面に、導電性セラミック粉末とガラスを含む表面保護層40を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セパレータ母材(32)の表面に、導電性セラミック粉末とガラスを含む表面保護層(40)を形成したことを特徴とする固体電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 セパレータ母材(32)を成形した後、導電性セラミック粉末とガラス粉末を有機溶媒中で混合してスラリーを作り、該スラリーをセパレータ母材の表面に塗布して乾燥させ、セパレータ母材表面に導電性セラミック粉末とガラスとを含む表面保護層(40)を形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池用セパレータの作製方法。

【請求項3】 固体電解質体(22)の片面に燃料極(24)、他面に酸化剤極(26)を配してなる単セル(20)と、該単セルに反応ガスを供給するセパレータ(30)を交互に積層してなる固体電解質型燃料電池において、セパレータ(30)は、セパレータ母材(32)の表面に、導電性セラミック粉末とガラスを含む表面保護層(40)を有することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性と耐酸化性にすぐれる固体電解質型燃料電池用セパレータ及びこれを具えた固体電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は、高出力、高効率の発電を行なうことができ、また燃料の改質や、電解質のメンテナンスが不要であるため注目されている。固体電解質型燃料電池は、約1000℃の高温で作動する燃料電池であって、図7に示すように、固体電解質体(22)の片面に水素ガスなどの燃料ガス(25)が供給される燃料極(24)、他面に空気などの酸化剤ガス(27)が供給される酸化剤極(26)を配してなる単セル(20)を複数積層して構成される。単セル間には、燃料ガスと酸化剤ガスを分け隔て、且つ単セルの電極間を電氣的に接続するためのセパレータ(30)が挟まれている。セパレータ(30)の酸化剤極(26)と接する側の面には、酸化剤ガスの送給口(図示せず)と連通した酸化剤ガス流路(34)が形成され、燃料極(24)と接する側の面には、燃料ガスの送給口(図示せず)と連通する燃料ガス流路(35)が形成されている。流路(34)(35)は、複雑な凹凸から形成されており、各極に均等にガスを供給する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】固体電解質型燃料電池は、作動温度が1000℃近傍と高温であるため、セパレータは、酸化性雰囲気に対して化学的に安定であり、すぐれた導電性を有すると共に耐熱性を有することが要求される。セパレータの材料には、導電性と耐酸化性にすぐれる耐熱合金が用いられているが、約1000℃の高温下で長期間運転した場合、セパレータの酸化剤ガスと接する側の合金表面が次第に酸化されて、表面の酸化

被膜により抵抗が増大し、導電性が低下する不都合があった。セパレータの導電性の低下は、固体電解質型燃料電池の短命化に繋がるため、約1000℃の高温下ですぐれた耐酸化性と導電性を長期に亘って確保することのできるセパレータの開発が望まれている。

【0004】そこで、発明者らはセパレータの母材表面に導電性セラミックの粉末をプラズマ溶射法により吹き付けて、耐酸化性の保護層を形成することを試みた。しかしながら、得られた保護層は、電池の作動、停止にともなう昇降温時に熱膨張率の相違により発生する応力によって剥離してしまうという問題があった。

【0005】本発明の目的は、約1000℃の高温下ですぐれた耐酸化性と導電性を長期に亘って確保することのできる表面保護層を有するセパレータを提供し、これを用いた固体電解質型燃料電池の長寿命化を図ることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、固体電解質型燃料電池用のセパレータ母材(32)の表面に、導電性セラミック粉末とガラスを含む表面保護層(40)を形成したものである。上記表面保護層(40)は、セパレータ(30)が酸化剤ガス(27)との接触する側の表面の一部でもよいが、全面に形成することが望ましい。

【0007】

【作用】セパレータ母材(32)の表面に形成する表面保護層(40)は、導電性セラミック粉末とガラスを混合して構成される。このセパレータ(30)を単セル(20)と交互に積層して固体電解質型燃料電池に組み込んで、1000℃近傍にて固体電解質型燃料電池を作動させると、ガラスは軟化して、導電性セラミック粒子間に存する隙間に入り込む。従って、表面保護層(40)に隙間が生ずることがなく、表面保護層(40)とセパレータ母材(32)の密着性は良好な状態を維持できる。表面保護層中には、導電性セラミック粒子が存在するから、すぐれた導電性を確保することができる。固体電解質型燃料電池の作動を停止すると、温度が低下して表面保護層のガラスは硬化するが、再び固体電解質型燃料電池を作動させるとガラスは軟化して、すぐれた保護効果を発揮する。本発明では、電池の作動、停止にともなう昇降温時に表面保護層が剥離するという問題も解決できる。なぜならば、表面保護層中に分散されたガラスが軟化することにより、表面保護層に発生する応力を緩和するからである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質型燃料電池は、図1に示すように、固体電解質体(22)の片面に燃料極(24)、他面に酸化剤極(26)を配してなる単セル(20)と、該単セルに反応ガスを供給するセパレータ(30)を交互に積層して構成され、セパレータ(30)は、セパレータ母材(32)の表面に、導電性セラミック粉末とガラスを含

む表面保護層(40)を形成している。なお図1では、表面保護層(40)は、酸化剤極(26)との対向面にのみ設けているが、セパレータ母材(32)の両面に設けてもよい。

【0009】セパレータ母材(32)の表面に形成される表面保護層(40)は、平均粒径約 $1\mu\text{m}$ ～数 $10\mu\text{m}$ の導電性セラミック粉末と、平均粒径約 $1\mu\text{m}$ ～数 $10\mu\text{m}$ のガラス粉末とを混合して、セパレータ母材(32)の表面に塗着することにより形成できる。塗着方法は、刷毛にてスラリーを塗布するスラリーコート法、溶射法、スパッタリング法、蒸着法などを挙げることができる。これら塗着方法の中で、スラリーコート法が凹凸のあるセパレータ母材の表面に均一厚さの表面保護層を形成するのに適しており、製造コストの点でも有利である。また、セパレータ母材(32)の表面に、図1に示すようにガス流路(34)(35)が形成されている場合、溶射法、スパッタリング法では凹部分に十分に表面保護層(40)が形成されないことがある。このようなときには、スラリーコート法を適用することが望ましい。なお、溶射法、スパッタリング法についても吹付角度などを調節することにより、均一厚さの表面保護層を形成することができる。

【0010】スラリーコート法による場合、導電性セラミック粉末とガラス粉末を有機溶媒に溶かしてスラリー調製し、得られたスラリーをセパレータ母材(32)の表面に刷毛等を用いて塗布し、乾燥させることによって、表面保護層(40)を形成することができる。

【0011】何れの塗着方法を利用する場合でも、混合粉末中に占めるガラス粉末の体積％は20％～80％とすることが適当であり、20％～50％とすることが望ましい。ガラスの体積％が20％よりも小さくなると、ガラスによる接合効果が低下して、導電性セラミック粒子が欠落するおそれがある。逆にガラスの体積％が80％を越えると、十分な導電性を確保できないことがある。

【0012】セパレータ母材(32)の表面に形成される表面保護層(40)は、厚さが $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ となるように形成されることが適当であり、 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ となるように形成することが望ましい。表面保護層の厚さを $10\mu\text{m}$ よりも薄くすると十分な耐酸化性効果を得ることができないためであり、表面保護層の厚さを $100\mu\text{m}$ よりも厚くしても、これ以上の耐酸化性効果は発揮されず、また導電性が低下するおそれがあるためである。

【0013】導電性セラミック材料として、 LaCoO_3 系、 LaMnO_3 系、 LaCrO_3 系ペロブスカイト型酸化物などを挙げることができる。ガラス粉末は、軟化*

*点が固体電解質型燃料電池の作動温度以下の材料を用いることが適当であり、軟化点が約 800°C 以下の材料を用いることが望ましい。その種ガラス材料として、バイレックスガラス、アルカリホウケイ酸ガラス、アルカリ土類ホウケイ酸ガラスなどを挙げることができる。有機溶媒として、テルピネオール溶媒などを挙げることができる。表面保護層を形成するセパレータ母材は、ニッケル基耐熱合金、鉄基耐熱合金などからなる材料は勿論、その他一般にセパレータ母材の材料に用いられる耐熱合金にも適用できる。

【0014】図2(a)は、スラリーコート法により表面保護層(40)を形成し、乾燥を行なった後のセパレータ(30)の拡大断面図である。図示するとおり、表面保護層(40)中には、導電性セラミック粒子(42)とガラス粒子(44)が、粒子の状態で存在している。この状態では、表面保護層(40)は、多孔体であるが、セパレータ(30)を単セル(20)(20)の間に挟んで、固体電解質型燃料電池を作製し、ガラスの軟化点よりも高い 1000°C 近傍で作動させると、ガラス粒子(44)は軟化して、図2(b)に示すように、導電性セラミック粒子(42)(42)の間に入り込み、該粒子間を埋める。なお、軟化したガラスを(46)で示す。従って、酸化剤ガス(27)がセパレータ母材(32)に直接接することがなく、セパレータ母材の酸化を防止できる。また、表面保護層中に導電性セラミック粒子(42)(42)が密着状態で存在するから、電気抵抗も小さく、導電性の点での問題もない。

【0015】固体電解質型燃料電池の作動を停止し温度が低下しても、ガラスは粒子状には戻らず、表面保護層(40)に隙間を形成することなく硬化するから、固体電解質型燃料電池を起動していないときでもセパレータ母材(32)が酸化されることはない。固体電解質型燃料電池を再起動すると、硬化していたガラスは再び軟化し、上記と同様、セパレータ母材(32)に良好な密着状態の表面保護層(46)を形成するため、作動、停止のサイクルによる温度変化にもすぐれた耐性を有する。

【0016】

【実施例】

実施例1

表1に示す成分組成の鉄基耐熱合金を切削加工して、 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ のセパレータ母材を複数作製し、各セパレータ母材に以下の処理を施して、供試No. 1～No. 3を作製し、耐酸化性試験を行なった。

【0017】

【表1】

成分	C	Si	Mn	Al	Ti	Ni	Cr	F
重量%	0.049	0.39	0.51	0.14	0.50	0.25	19.24	78.92

【0018】供試No. 1(本発明)

※50※平均粒径 $1\mu\text{m}$ である導電性セラミック粉末70体積％

と、平均粒径 $1\mu\text{m}$ であるガラス粉末30体積%を混合した粉末を有機溶媒中で混合しスラリーを調製した。各材料組成を以下に示す。

導電性セラミック粉末: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$

ガラス粉末: パイレックスガラス

有機溶媒: テルピネオール溶媒

【0019】得られたスラリーをセパレータ母材の全表面に刷毛を用いて塗布し、乾燥させることにより厚さ $30\mu\text{m}$ の表面保護層を形成し、セパレータを作製した。

【0020】供試No. 2(比較例)

組成及び平均粒径が供試No. 1と同一の導電性セラミック粉末をテルピネオール溶媒に混ぜてスラリーを調製し、該スラリーをセパレータ母材の全面に刷毛を用いて塗布し、乾燥させることにより厚さ $30\mu\text{m}$ の表面保護層を形成し、セパレータを作製した。

【0021】供試No. 3(比較例)

セパレータ母材に表面保護層を形成することなくセパレータとした。

【0022】上記セパレータ供試No. 1～No. 3を空气中 1000°C にて所定時間加熱し、耐酸化性試験として、単位面積当たりの重量変化と、表面被膜電気抵抗を測定した。

【0023】重量変化測定

空气中 1000°C にて加熱された供試No. 1～No. 3のセパレータの重量を所定時間毎に測定した。結果を図3に示す。なお、供試No. 2について、実線はセパレータから剥離した表面保護層を含めた全重量を示しており、二点鎖線は、剥離分を除いた重量を示している。図3を参照すると、表面保護層を形成していない供試No. 3は、重量の増加が非常に大きいことがわかる。この重量増加は、セパレータ母材の表面に形成された酸化被膜によるものである。つまり、時間の経過と共に、セパレータ母材の表面は激しく酸化されている。導電性セラミック粒子のみの表面保護層を有する供試No. 2は、供試No. 3よりも酸化の程度は小さい。これは、導電性セラミック粒子のみでも、ある程度の耐酸化性効果を有していることを意味している。しかしながら、約1500時間経過した時点から、酸化した表面保護層の剥離が始まり、時間*

*の経過と共にその剥離量も増えていることがわかる。この表面保護層の剥離は、導電性セラミック粒子どうしの隙間から空気が侵入し、セラミック母材の表面が酸化されること及び導電性セラミック粒子どうしの接合力が弱いことに起因する。

【0024】導電性セラミック粒子とガラスからなる表面保護層を有する本発明の供試No. 1は、時間が経過しても殆ど表面が酸化されていない。これは、導電性セラミック粒子間に存する隙間に軟化したガラスが入り込んだ表面保護層の存在によるものであり、該表面保護層がセラミック母材と空気との間を完全に塞いでいるためである。供試No. 1では、供試No. 2のような表面保護層の剥離は観察されなかった。

【0025】表面被膜電気抵抗測定

図4に示す測定装置(80)を用いて、供試No. 1～No. 3のセパレータの表面被膜電気抵抗を所定時間毎に測定した。測定は、所定時間加熱後の供試セパレータ(82)を常温下(25°C)に放置し、図4の測定装置(80)にセットして、再度 1000°C に熱した状態で行った。図4に示す測定装置(80)は、供試セパレータ(82)の上下を測定端子(84)(84)で挟み、その上下をセラミック板(85)(85)で挟んで荷重 $W(1\text{kg}/\text{cm}^2)$ を加え、この状態で測定端子(84)(84)間の電圧降下を測定する装置である。測定端子(84)(84)は、白金ペーストを塗布した白金網製であって、該端子(84)(84)には、夫々白金リード線(86)(86)が接続されている。測定端子(84)(84)間に電流 I を $0\text{A}\sim 1\text{A}$ まで変化させながら供給し、電圧の変化量 ΔV を測定した。測定された電圧降下 ΔV と供給電流値 I から、測定試料の抵抗 $R(=\Delta V/I)$ を計算し、その抵抗に供試セパレータの面積 S を乗算することにより表面被膜電気抵抗 $R\cdot S$ を求めた。なお、本実施例では表面保護層をセパレータ母材の両面に形成しているため、求められた表面被膜抵抗を2で割った値を表面被膜電気抵抗値 $R\cdot S/2$ として評価した。結果を表2に示す。なお、表2中の抵抗値の単位は、 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ である。

【0026】

【表2】

	加熱前	1000時間後	3000時間後
No. 1	33	50	58
No. 2	20	94	
No. 3	15	240	

【0027】表2を参照すると、本発明の供試No. 1は、ガラスが導電性セラミック粒子間に存在しているため、初期の表面被膜抵抗値は供試No. 2、No. 3に比べて高いものとなっている。しかしながら、高温酸化雰囲気下に 1000 時間放置した場合、供試No. 2は表面被膜

※抵抗値が約4.5倍、供試No. 3は約16倍に増大しており、本発明の供試No. 1よりも大きくなっている。これに対して、本発明の供試No. 1は、 3000 時間経過後も、表面被膜抵抗値が2倍以下に保たれている。つまり、本発明の供試No. 1は、長期に亘って安定した導電

性を維持できることがわかる。

【0028】実施例2

導電性セラミック粉末とガラスの混合比を変えて、表面保護層を形成し、表面被膜電気抵抗を測定した。導電性セラミック粉末とガラス粉末の混合比を変えた以外、表面保護層の形成条件、表面被膜抵抗の測定条件などは実施例1と同じである。なお、測定は、1000℃の空气中に1000時間放置したセパレータに実施した。結果を図5に示す。図5を参照すると、ガラスの体積%が50%を越えると、表面被膜抵抗値が大きくなっている。ガラスの量が多くなりすぎると、表面保護層中に存在する導電性セラミック粒子の量が減って、導電性を確保できないためである。ガラスの体積%が20%に満たない場合は、表面被膜抵抗値が大きくなっている。ガラスの量が少ないと、導電性セラミック粒子どうしが十分接合されず、表面保護層の密着性が乏しくなると同時に強度も低くなるためである。また、粒子間に空隙が生じてしまい、セパレータ母材の表面が空気雰囲気さらされて、酸化抑制の効果は低くなるためである。上記結果より、実施例1に示す組成の導電性セラミック粉末とガラス粉末との組み合わせの場合、混合粉末中のガラス粉末の量が20体積%～50体積%となるように混合することが望ましい。

【0029】つぎに、混合する導電性セラミック粉末の組成を、導電性セラミックの中で、1000℃での電気伝導度の最も高い材料の一つである LaCoO_3 系に変えて、表面保護層を形成し、表面被膜電気抵抗を測定した。その他条件は、上記実施例と同じである。結果を図6に示す。図6を参照すると、ガラスの体積%を80%程度まで高くしても、抵抗の増加が少ないことがわかる。これは、使用した導電性セラミックの電気伝導度が高いため、少量でも十分な導電性を確保できるためである。この場合でも、導電性セラミック粉末どうしを接合させ、剥離などを防止するために、ガラスの体積%の下限は20%とすることが望ましい。

【0030】

【発明の効果】本発明のセパレータ(30)は、セパレータ母材(32)の表面に形成された表面保護層(40)は、導電性セラミック粉末が存在するからすぐれた導電性を確保できる。また、表面保護層(40)に含まれるガラスは、固体電解質型燃料電池の作動温度である約1000℃では、軟化した状態にあり、導電性セラミック粒子間に入り込んで、該粒子間を埋めるから、酸化剤ガス(27)のセパレータ母材(32)への到達を阻止することができ、セパレータ母材(32)の耐酸化性を確保することができる。本発明のセパレータ(30)は、上述のとおり、約1000℃の高温下において長期に亘ってすぐれた導電性及びすぐれた耐酸化性を有するから、本発明のセパレータ(30)を用いた固体電解質型燃料電池は、長期に亘って高出力、高効率の発電を行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表面保護層を有するセパレータと単セルの分解図である。

【図2】セパレータの拡大断面図である。

【図3】重量変化測定結果を示すグラフである。

【図4】表面被膜抵抗を測定する測定装置の説明図である。

【図5】混合するガラスの体積%と表面被膜抵抗の関係を示すグラフである。

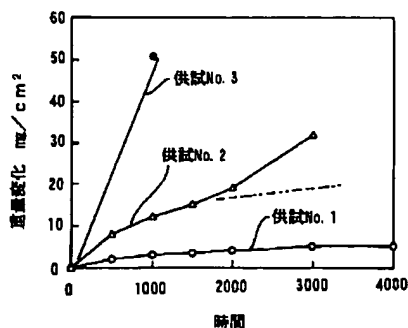
【図6】混合するガラスの体積%と表面被膜抵抗の関係を示すグラフである。

【図7】従来のセパレータと単セルの分解図である。

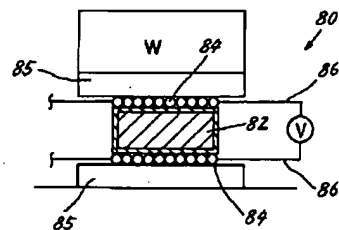
【符号の説明】

- (20) 単セル
- (22) 固体電解質体
- (24) 燃料極
- (26) 酸化剤極
- (30) セパレータ
- (32) セパレータ母材
- (40) 表面保護層

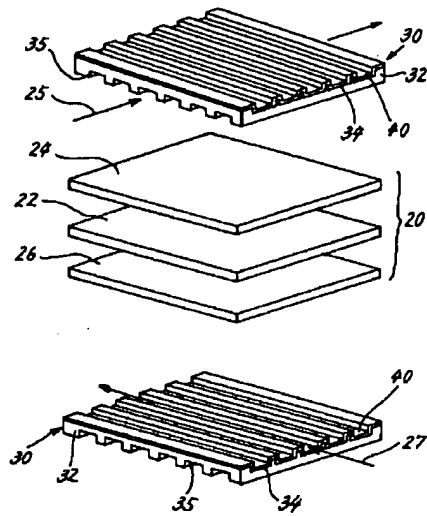
【図3】



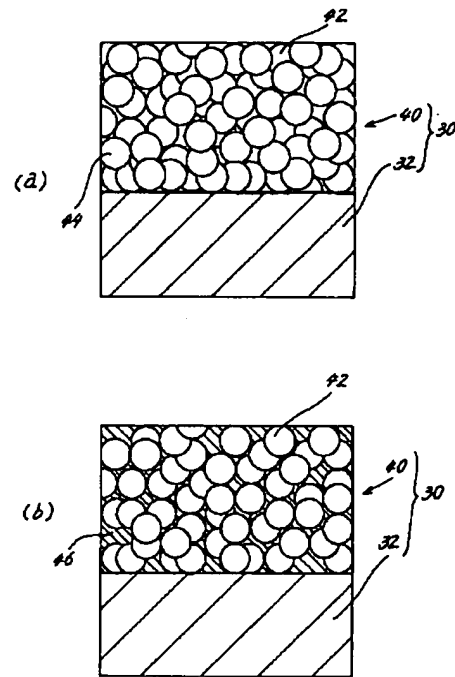
【図4】



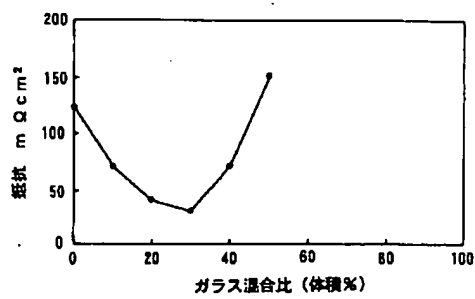
【図1】



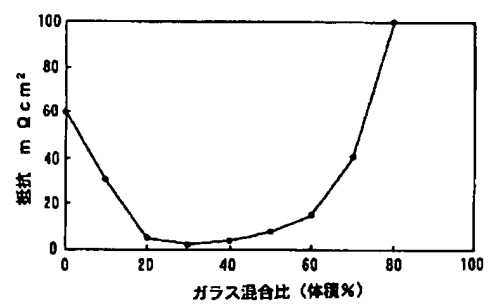
【図2】



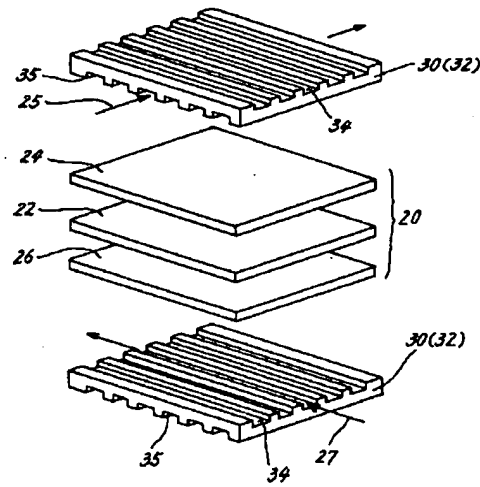
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 幸徳
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内